

Rec'd PCT/PTO 14 JUL 2004

04 APR 2003

PCT/JPC3/00252

日本国特許庁

15.01.03

JAPAN PATENT OFFICE

10/501452

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 1月15日

出願番号

Application Number:

特願2002-005414

[ST.10/C]:

[JP2002-005414.]

出願人

Applicant(s):

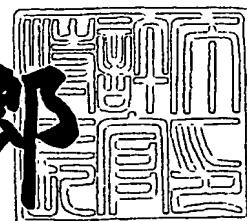
株式会社ピーアイ技術研究所

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3010109

【書類名】 特許願

【整理番号】 PI02-02

【提出日】 平成14年 1月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 73/10

【発明の名称】 ポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドインキ組成及び  
その製造法

【請求項の数】 10

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市港南区港南台 2 - 1 - 6 - 5 0 4

    【氏名】 金 行洲

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区杉田 4 - 3 - 2 - 2 0 5

    【氏名】 石井 裕之

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県鎌倉市七里ヶ浜東 4 - 2 5 - 4

    【氏名】 宮村 雅隆

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区並木 1 丁目 1 7 - 1 - 6 0 5

    【氏名】 板谷 博

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市宮前区東有馬 1 - 4 - 3 アゼリア壱番  
館 1 0 2 号

    【氏名】 谷口 昭仁

【特許出願人】

    【識別番号】 397025417

    【氏名又は名称】 株式会社ピーアイ技術研究所

【代理人】

    【識別番号】 100106851

【弁理士】

【氏名又は名称】 野村 泰久

【電話番号】 03-3238-0158

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 041391

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 委任状 1

【援用の表示】 平成14年1月15日提出の包括委任状

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドインキ組成及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノール性ヒドロキシル基を含有し、エーテル、ケトンおよびエステルに可溶なブロック共重合ポリイミドとキノンジアジド感光剤と溶剤に不溶なフィラーからなることを特徴とするポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドインキ組成物。

【請求項2】 前記フェノール性ヒドロキシル基を有するブロック共重合ポリイミドのテトラカルボン酸2無水物が、3, 3' ジアミノ-4, 4' ジヒドロキシビフェニルスルホン、4, 4' ジアミノ-3, 3' ジヒドロキシビフェニル及び/または2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパンであることを特徴とする前記請求項1記載のポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドインキ組成物。

【請求項3】 前記ケトンに可溶なブロック共重合ポリイミドに溶解するケトン溶媒が、γ-ブチラクトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn-ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキセン-1-オンから選ばれることを特徴とする前記請求項1記載のポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドインキ組成物。

【請求項4】 前記エーテルに可溶なブロック共重合ポリイミドに溶解するエーテル溶媒が、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチルイソアミルエーテル、エチル-tert-ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、アニソール、フェネトール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルから選ばれるこ

とを特徴とする前記請求項1記載のポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドインク組成物。

【請求項5】前記エステルに可溶なブロック共重合ポリイミドに溶解するエステル溶媒が、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ベンジル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ベンジル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、サリチル酸メチルが用いられることを特徴とする前記請求項1記載のポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドインク組成物。

【請求項6】前記ケトン、エーテルまたはエステルは単独、もしくは混合することを特徴とする前記請求項1記載のポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドインク組成物。

【請求項7】前記ポジ型感光性ブロック共重合ポリイミド組成物で添加するナフトキノンジアジド化合物が、1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル、1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル等の低分子芳香族ヒドロキシ化合物で、その添加量はポリイミド樹脂固形分に対して6～35重量%を加えることを特徴とする前記請求項1または2記載のポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドインク組成物。

【請求項8】前記溶剤に不溶なフィラーが、エロジル、球状シリカ、無定形シリカ、ミルドファイバー、二酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、カーボンから選ばれる無機フィラー、テフロン（登録商標）、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、架橋スチレン、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂から選ばれる樹脂フィラー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、イソインドリノンエローグリーニッシュ、イソインドリノンエローレディッシュ、キナクリドンから選ばれる有機顔料を添加し、該添加量がポリイミド

固形分に対して0.05～50重量%であることを特徴とする前記請求項1記載のポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドインキ組成物。

【請求項9】前記ポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドの重量平均分子量は10,000～120,000で、(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定し、標準ポリスチレンに換算)、分子量分布( $M_w/M_n$ )が1～2.5であることを特徴とする前記請求項1記載のポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドインキ組成物。

【請求項10】フェノール性ヒドロキシル基を含有し、エーテル、ケトンおよびエステルに可溶なブロック共重合ポリイミドとキノンジアジド感光剤と溶剤に不溶なフィラーからなるポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドインキ組成物の製造方法において、

上記フェノール性ヒドロキシル基を有するブロック共重合ポリイミドを合成する方法として、 $\gamma$ -バレロラクトンとピリジン及び/またはN-メチルモルホリンより生成した触媒の存在下でテトラカルボン酸2無水物とジアミンをケトン及び/又はエーテルおよび/またはエステル溶媒中で160℃～200℃加熱し、ポリイミドのオリゴマーを作り、この溶液中にテトラカルボン酸2無水物及び/またはジアミンを全テトラカルボン酸2無水物と全ジアミンのモル比が0.90～1.10になるように加えて、逐次反応させることにより3成分以上のブロック共重合ポリイミドを合成することを特徴とする製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発熱体、プリント基板、LSI製造の工程において安価でかつ無駄のないスクリーン印刷やロールコーティングで基板上に塗布し、光照射した部分をアルカリ水溶液で現像して、高解像のパターンを効率良く形成するためのポジ型感光性ポリイミドインキ組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリイミドは、耐熱性や機械的強度、さらには電気絶縁性に優れるため、近年

、信頼性が高度に要求されるフレキシブル配線板、半導体の分野への応用が盛んである。さらに高密度、高集積化の要求から感光性ポリイミドを求められている。

#### 【0003】

従来主に使用されている感光性ポリイミドはネガ型で露光部は架橋反応によって3次元ゲルとなり、不溶化し、現像液は有機溶媒を使い、架橋型感光材料は、有機溶媒現像により、露光部の膨潤が起こるため高解度の微細加工を行う上で不利となる。

#### 【0004】

また有機溶媒廃液は通常焼却処理をするが、環境保全の観点から重大の問題となっている。これからパターン形成する際にアルカリ水溶液が利用できる、尚且つこの現像液に対して非膨潤で解像性能の高いポジ型感光性ポリイミドが強く要求される。

#### 【0005】

従来使用されているネガ型感光性ポリイミドはポリイミドの前駆体であるポリアミク酸のカルボキシル基をエステル化して或いはイオン結合して光架橋反応基を付ける。しかし、この基材は、貯蔵安定性が悪く、且つ現像後、熱硬化する時脱水、イミド化反応を起こるため、パターンの寸法安定性と共に膜減りが大きい（ポストベーク後の収縮率が60%程度）という難点があり、用途によっては製造時の歩留まり低下を招くなどの問題もあり、また通常硬化温度は300～400℃で基板に対するダメージが大きい、実用的にはかなり難しい。

#### 【0006】

通常のポリイミドの前駆体であるポリアミク酸は冷凍保蔵して保管するが、温度が上がるとアミク酸の架橋により粘性が上昇し、スクリーンメッシュ間にインクが目詰まりし、通常的环境では、安定して印刷することが難しい。

#### 【0007】

ポリイミド樹脂は溶媒にかなり難溶のため、溶解する溶媒として、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセチアミド、ジメチルスルホキシドなどの非水溶媒が使用されている。

## 【0008】

これらの非水溶媒を使用したポリイミドワニス、ポリイミドインクは相対湿度が40%を越える環境で使用すると、得られる膜、成型物の表面が白化しやすいという欠点があるため、作業上では支障を生ずる。白化すると粉末化してしまい、膜の形成ができない。

## 【0009】

この白化現象の原因はポリイミドを溶解するために使用した溶媒である、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非水溶媒の吸水性が高いためである。

## 【0010】

N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどを溶媒として使用する場合塩基性溶媒であるため、ポジ型感光性ポリイミドの感光剤ナフトキノンジアジドの分解が早まり、レジストとしてのライフが短くなる。また印刷中溶媒の吸湿による白化したポリイミド膜はプレーバークした後、透明になる可能性あるが、吸水したため、感光剤ナフトキノンジアジドが変質し、感度が変わることがあるので、作業上ではかなり支障が生ずるのが現状である。またこれら白化した膜はポリイミド本来の強靱な膜がえられないばかりか、電気特性なども本来の特性が得られない。

## 【0011】

このため、これらの溶剤に溶かした感光性ポリイミド樹脂を印刷するとき、印刷機の局部に乾燥空気や窒素ガスを吹き込む、もしくは周囲から水分が入り込まないように覆うなどの工夫が必要であった。

## 【0012】

また、電子材料として使用する場合には、ポリイミド樹脂からゴミや不純物を細密ろ過装置で除去する必要があり、この場合も、ろ過装置や堰などの受器を乾燥空気や窒素ガスで置換し、もしくは周囲から水分が入り込まないように覆う等の工夫が必要であった。

## 【0013】

さらにこれらの感光性ポリイミド樹脂をインク化する工程では、ロール処理や



ミルなどでフィラーと混合させる工程で、同様に乾燥空気や窒素ガスを吹き込む、もしくは周囲から水分が入り込まないように装置全体を覆う等の工夫が必要であった。

## 【 0 0 1 4 】

このような工夫をしても、感光性ポリイミド樹脂インキを保存あるいは印刷している間にわずかな水分が入り込み、樹脂の粘度が変化し、繰り返し使用に耐えられない等の欠陥があった。

## 【 0 0 1 5 】

同じ出願人は、この白化現象を引き起こす、吸水性の高いN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非水溶媒とは全くことなり、従来は溶解しないとされていたケトンやエーテルに可溶性ブロック共重合ポリイミド組成物を別途提案している（特願2001-350832参照）。

## 【 0 0 1 6 】

該提案は、酸触媒の存在下、テトラカルボン酸2無水物とジアミンをケトン及び／またはエーテル溶媒中で逐次反応によって可溶性ブロック共重合ポリイミド組成物を合成するものであり、以下詳述される。

## 【 0 0 1 7 】

上記テトラカルボン酸2無水物としては、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸2無水物、ビスクロ(2, 2, 2)-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸2無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸2無水物、ピロメリット酸ジ無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボンキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンジ無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物等があげられ、これらが単独または2種類以上の組み合わせで使用することができる。

## 【 0 0 1 8 】

上記ジアミンとしては、シロキサンジアミン、ビス(3-アミノプロピル)エーテルエタン、N, N-ビス(3-アミノプロピル)エーテル、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、イソホロンジアミン、1, 3'-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキサンメタン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルスルホンなどがあげられ、これらが単独または2種類以上の組み合わせで使用することができる。

## 【0019】

シリコーンジアミンは市販されているBY16-853U、BY16-853C(株式会社東レーダウコーニング・シリコーンの製品、商品名)、X-22-1660B-3、KF-8010、X-22-161A(信越化学工業株式会社の製品、商品名)等を使用することができる。

## 【0020】

ケトン、エーテルまたはケトンとエーテル混合溶媒におけるブロック共重合ポリイミドは、ラクトンと塩基により生成した酸触媒の存在下に、ケトン、エーテルまたはケトンとエーテル混合溶媒中で加熱して、テトラカルボン酸2無水物とジアミンを脱水、イミド化反応を行い、反応中に生成する水を反応溶媒との共沸によって反応系外に除去する。NMP等の極性溶媒で合成を行う場合はトルエンを共沸溶媒として加える。

## 【0021】

通常ポリイミドの溶媒はN-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミ

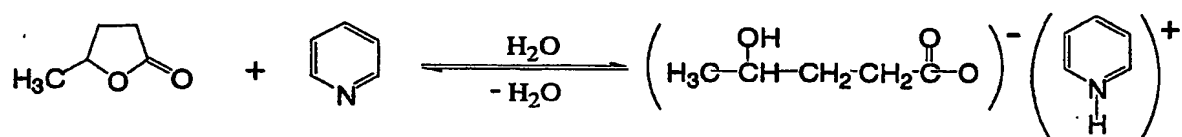
ド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒とされている。これらの溶媒をケトン及び／又はエーテル溶媒に40wt%以下でポリイミド加えて合成することも出来る。

## 【0022】

ラク톤は、 $\gamma$ -バレロラク톤を用い、塩基はピリジン、N-メチルモルホリンなどを使用し、平衡反応を触媒として用いることが出来る。

## 【0023】

## 【化1】



## 【0024】

多成分系のブロック共重合体は、分子内に機能性部分と構造型部分を組み込むことによって、感光性、接着性、撥水性、機械的特性等の改良が可能であり、更に、第一段の反応で溶剤可溶のポリイミドオリゴマーにすることによってケトン、エーテルまたはケトンとエーテル混合溶媒に難溶のポリイミドの溶解性を増加させることが出来る。

## 【0025】

上記提案のケトン溶媒はコーティングや混合工程での作業がしやすいこと、また、成型後の溶媒が容易に除去されることが必要で、沸点が80℃以上180℃以下であることが望ましい。

## 【0026】

このような、ケトン系溶剤として、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn-ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキセン-1-オンが用いられる。

## 【 0 0 2 7 】

特に、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコールは汎用溶剤として安価であり最適である。

## 【 0 0 2 8 】

上記提案のエーテル溶媒はコーティングや混合工程での作業がしやすいこと、また、成型後の溶媒が容易に除去されることか必要で、沸点が60℃以上200℃以下であることが望ましい。

## 【 0 0 2 9 】

このようなエーテル系の溶剤として、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチルイソアミルエーテル、エチル-tert-ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、アニソール、フェネトールが用いられる。

特に、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトールは汎用溶剤として安価であり最適である。

## 【 0 0 3 0 】

もちろんこれらの溶剤は単一でも使用できるが、混合で用いてもよく、混合比率はおおのこの樹脂組成によって最適な範囲があることはいうまでもない。

塗布、乾燥工程では混合系のほうはポリイミド樹脂組成物が安定して使用できるため、好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

ポリマーの組成によってケトン、エーテルまたはケトンとエーテル混合溶媒に溶けにくい場合、さらにN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどを混合することができる。その量は全溶媒の40%以下、好ましいのは20%以下である。この範囲であれば、白化をある程度押さえることが出来る。

## 【 0 0 3 2 】

分子量が高くなると溶媒に対する溶解性が劣る傾向にある。このため、ケトン、エーテルまたはケトンとエーテル混合溶媒に可溶なブロック共重合ポリイミド

のポリスチレン換算重量平均分子量は10,000～200,000の範囲が実用的である。

【0033】

ケトン、エーテルまたはケトンとエーテルとの混合溶媒に可溶なブロック共重合ポリイミドの合成法を具体的に実施例1、2、3で例示する。

通常ポリイミドの溶媒はN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒とされている。

【0034】

これらの溶媒は、いずれも溶媒の沸点が高く、本発明で使用するケトンおよびエーテルとは容易に置換することができない。

そこで、NMP等の極性溶媒を用いて合成したポリイミドを、メタノールなどの貧溶媒を用いてポリイミドを沈殿させて反応溶媒を除去する必要がある。

【0035】

これらの工程は通常の高分子樹脂の精製法でよい。樹脂を沈殿したのち、濾過、乾燥する。乾燥したブロック共重合ポリイミド粉末はケトン、エーテルまたはケトンとエーテルとの混合溶媒に溶解する。このとき、溶解しにくい場合は、溶媒の沸点までの範囲で加温して溶解する。また、必要に応じて、攪拌しながら行うと溶解に要する時間を短縮できる。

【0036】

この発明は、上記提案から派生するものであって、スクリーン印刷可能なインキへの展開を図るものである。

すなわち、現行のプロセスでは、半導体への保護膜を形成する手法として、ウェハー上に感光性ポリイミドをスピンナーにて塗布することが実用されている。しかしながらスピンナーで塗布する場合、ロスが大きい、実際に使用されるワニスは滴下した量の10wt%位しかないのが現状である。

【0037】

ポリイミドの塗布方法としてスピンナー以外にダイコーター、ロールコーター、カーテンコーターなどがあるが、工程が複雑で設備投資が大きいという難点が

ある。スクリーン印刷法でできれば、必要な部分だけに膜を形成できるため、コストの観点からメリットがある。ただし、スクリーン印刷法で形成したパターン形状はかまぼこ状で、フォトレジストで形成したシャープなパターンに及ばないことも事実である。

#### 【0038】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は前述した従来感光性ポリイミドの欠点を解消し、周囲から水の影響を受けにくいケトン及び／またはエーテルに可溶で、アルカリ水溶液で膨潤せず、高い解像性能を持ち、尚且つ安定してスクリーン印刷可能のポジ型感光性ポリイミドインキを提供するものである。

#### 【0039】

##### 【課題を解決するための手段】

通常ポリイミドの溶媒はN-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどの極性溶媒が一般的に使用されているが、これらは水分に対して敏感で非常に水を吸いやすく、塗布中にポリイミドが白化する現象を引き起す致命的な欠点があった。

#### 【0040】

本発明では、水を吸収しにくいケトン、エーテルおよびエステルの溶媒中でγ-バレロラクトンとピリジン及び／またはN-メチルモルホリンより生成した触媒の存在下でテトラカルボン酸2水物とジアミンとが脱水重宿合反応が進行することを見出し、キノンジアジド感光性材とフィラーを添加することにより、安定して印刷のできるポジ型感光性ポリイミドインクを発明した。

#### 【0041】

すなわち、本発明者らは鋭意研究の結果、ポリイミドの主鎖にフェノール性ヒドロキシル基を導入し、それに光酸発生剤ナフトキノンジアジドとフィラーとの組み合わせによって印刷による塗布を可能とし、さらにアルカリ水溶液に可溶にし、尚且つ露光部と未露光部との間に十分溶解の差を取れるようにし、周囲から水分の影響を受けにくいケトン及び／またはエーテル溶媒中に逐次反応を利用して分子レベルでテトラカルボン酸2無水物とジアミンとの配列が制御できる可溶

なブロック共重合ポリイミドインクとその製造方法を見出し、本発明を完成した。

#### 【0042】

本発明のポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドインキ組成物は、フェノール性ヒドロキシル基を含有し、エーテル、ケトンおよびエステルに可溶なブロック共重合ポリイミドとキノンジアジド感光剤と溶剤に不溶なフィラーからなることを特徴とする。

#### 【0043】

さらに、前記フェノール性ヒドロキシル基を有するブロック共重合ポリイミドのテトラカルボン酸2無水物が、3, 3' ジアミノ-4, 4' ジヒドロキシビフェニルスルホン、4, 4' ジアミノ-3, 3' ジヒドロキシビフェニル及び／または2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパンであることを特徴とする。

#### 【0044】

さらに、前記ケトンに可溶なブロック共重合ポリイミドに溶解するケトン溶媒が、γ-ブチラクトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn-ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキセン-1-オンから選ばれることを特徴とする。

#### 【0045】

さらに、前記エーテルに可溶なブロック共重合ポリイミドに溶解するエーテル溶媒が、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチルイソアミルエーテル、エチルtert-ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、アニソール、フェネトール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルから選ばれることを特

徴とする。

【0046】

さらに、前記エステルに可溶なブロック共重合ポリイミドに溶解するエステル溶媒が、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ベンジル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ベンジル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、サリチル酸メチルが用いられることを特徴とする。

あるいは、前記ケトン、エーテルまたはエステルは単独、もしくは混合することを特徴とする。

【0047】

さらに、前記ポジ型感光性ブロック共重合ポリイミド組成物で添加するナフトキノンジアジド化合物が、1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル、1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル等の低分子芳香族ヒドロキシ化合物で、その添加量はポリイミド樹脂固形分に対して6～35重量%を加えることを特徴とする。

【0048】

また、前記溶剤に不溶なフィラーが、エロジル、球状シリカ、無定形シリカ、ミルドファイバー、二酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、カーボンから選ばれる無機フィラー、テフロン（登録商標）、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、架橋スチレン、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂から選ばれる樹脂フィラー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、イソインドリノンエローグリーンニッシュ、イソインドリノンエローレディニッシュ、キナクリドンから選ばれる有機顔料を添加し、該添加量がポリイミド固形分に対して0.05～50重量%であることを特徴とする。



## 【 0 0 4 9 】

さらに、前記ポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドの重量平均分子量は10,000～120,000で、(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定し、標準ポリスチレンに換算)、分子量分布(Mw/Mn)が1～2.5であることを特徴とする。

## 【 0 0 5 0 】

また、この発明のブロック共重合ポリイミドを合成する製造方法は、フェノール性ヒドロキシル基を含有し、エーテル、ケトンおよびエステルに可溶なブロック共重合ポリイミドとキノンジアジド感光剤と溶剤に不溶なフィラーからなるポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドインキ組成物の製造方法において、上記フェノール性ヒドロキシル基を有するブロック共重合ポリイミドを合成する方法として、 $\gamma$ -バレロラクトンとピリジン及び/またはN-メチルモルホリンより生成した触媒の存在下でテトラカルボン酸2無水物とジアミンをケトン及び/またはエーテルおよび/またはエステル溶媒中で160℃～200℃加熱し、ポリイミドのオリゴマーを作り、この溶液中にテトラカルボン酸2無水物及び/またはジアミンを全テトラカルボン酸2無水物と全ジアミンのモル比が0.90～1.10になるように加えて、逐次反応させることにより3成分以上のブロック共重合ポリイミドを合成することを特徴とする。

## 【 0 0 5 1 】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

本発明者らは鋭意研究の結果、ポリイミドの主鎖にフェノール性ヒドロキシル基を導入し、それに感光剤ナフトキノンジアジドとの組み合わせによってアルカリ水溶液に可溶にし、尚且つ光プロセスで露光部と未露光部との間に十分溶解の差を取れるようにし、さらに周囲から水分の影響を受けにくいケトン及び/またはエーテル溶媒中に逐次反応を利用して分子レベルでテトラカルボン酸2無水物とジアミンとの配列が制御できる可溶なブロック共重合ポジ型感光性ポリイミド組成物とその製造方法を見出し、またそのポジ型感光性ポリイミドをベースにして、無機フィラー或いは有機フィラーを添加することによってインキとしての粘

性及びチクソ性を制御し、安定して、印刷可能なポジ型感光性ポリイミドインキの開発に成功し、その本発明を完成した。

#### 【0052】

以下、詳述すると、

$\gamma$ -バレロラクトンとピリジン及び／またはN-メチルモルホリンより生成した酸触媒の存在下にテトラカルボン酸2無水物とジアミンをケトン及び／又はエーテル溶媒中で160℃～200℃加熱し、ポリイミドのオリゴマーを作り、ついでテトラカルボン酸2無水物及び／またはジアミンを全テトラカルボン酸2無水物と全ジアミンのモル比が0.90～1.10になるように加え、逐次反応で3成分以上のブロック共重合ポリイミドを合成する。

#### 【0053】

上記のポリイミドに光酸発生剤として次の様なものが用いられる。1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル、1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル等の低分子芳香族ヒドロキシ化合物、添加量は膜厚などに応じてポリイミドの固形分に対して6～35wt%を使用する。

#### 【0054】

上記のポジ型感光性ポリイミドはわずかながらチクソトロピー性を有しているため、フィラーを添加しなくても印刷できるが、印刷性能を向上させる目的や、コスト低減の目的、インクに色目をつける目的でフィラーを添加するのが望ましい。添加するフィラーとして、エロジル、球状シリカ、無定形シリカ、ミルドファイバー、二酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、カーボンから選ばれる無機フィラー、テフロン（登録商標）、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、架橋スチレン、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂から選ばれる樹脂フィラー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、イソインドリノンエローグリーニッシュ、イソインドリノンエローレディッシュ、キナクリドンから選ばれる有機顔料から選択される。これらは、単独または2種類以上に混合して使用することもできる。フィラーの添加量はポリイミド固形分に対して0.05～95重量%である。好ましくは、エロジルは、ポリイミド固形分に

対して0.05～15重量%である。球状シリカ、無定形シリカ、ミルドファイバー、二酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、カーボンなどはポリイミド固形分に対して1～50重量%である。テフロン（登録商標）、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、架橋スチレン、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂から選ばれる樹脂フィラーを添加する場合はポリイミド固形分に対して1～50重量%、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、イソインドリノンエローグリーンニッシュ、イソインドリノンエローレディッシュ、キナクリドンから選ばれる有機顔料を添加する場合はポリイミド固形分に対して0.05～10重量%が最も好ましい。

## 【0055】

上記の方法で得たポジ型感光性ポリイミドインキは印刷過程で部材であるメタルマスク又はスクリーンステンスル金属メッシュを用いて基板の表面に全面印刷し、スクリーン印刷の適正な印刷条件は①クリアランスはスクリーン枠内寸の1/300程度、②スキージ印圧は100～300g/cm<sup>2</sup>、③スキージ角度は65～75°、スキージ速度は40～150mm/secが好ましい。

## 【0056】

ポジ型感光性ポリイミドインキを印刷した基板を365～436nmの紫外線照射によって画像を露光し、その照射域をアルカリ性水溶液で除去するパターン形成方法が、本法では有効である。

## 【0057】

現像時アルカリ水溶液に可溶化するためにポリイミドの側鎖にフェノール性ヒドロキシル基を導入し、モノマーとして3, 3' ジアミノ-4, 4' ジヒドロキシビフェニルスルホン及び/または3, 3' ジアミノ-4, 4' ジヒドロキシビフェニルを使用するポジ型感光性ブロッコ共重合ポリイミド組成物が用いられる。

## 【0058】

テトラカルボン酸2無水物としては、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物、

3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸 2 無水物、ビスクロ  
(2, 2, 2) - オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸 2 無水  
物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸 2 無水物、ピロメリット  
酸ジ無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボンキシフェニル)ヘキサフルオロ  
プロパンジ無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル  
-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物等があげられ、これらが単  
独または2種類以上の組み合わせで使用することができる。

## 【0059】

ジアミンとしては、3, 3' ジアミノ-4, 4' ジヒドロキシビフェニルスル  
ホン、3, 3' ジアミノ-4, 4' ジヒドロキシビフェニル、シロキサンジアミ  
ン、ビス(3-アミノプロピル)エーテルエタン、N, N-ビス(3-アミノプ  
ロピル)エーテル、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、イソホロン  
ジアミン、1, 3'-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3, 3'-ジメチ  
ル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-メチレンビス(シ  
クロヘキシルアミン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' ジア  
ミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1  
, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミ  
ノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)  
フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)  
フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン  
、4, 4' ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 4-ビス(4-アミ  
ノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、などがあ  
げられ、これらが単独または2種類以上の組み合わせで使用することができる。

## 【0060】

シリコーンジアミンは市販されているBY16-853U、BY16-853  
C(株式会社東レーダウコーニング・シリコーンの製品、商品名)、X-22-  
1660B-3、KF-8010、X-22-161A(信越化学工業株式会  
社の製品、商品名)等を使用することができる。

## 【0061】

ケトン、エーテルまたはケトンとエーテル混合溶媒中でブロック共重合反応させる方法はすでに見出されているが、フェノール性ヒドロキシル基を有するジアミンを使用した系ではモノマが溶媒に溶けにくいため重合反応をさせることが出来なかった。今回ブロック共重合ポリイミドを合成する方法として、 $\gamma$ ポリイミドは、弱酸性の $\gamma$ -バレロラクトンと弱塩基のピリジン及び／またはN-メチルモルホリンより生成した触媒を利用することにより、ケトン、エーテルまたはケトンとエーテル混合溶媒中で加熱して、テトラカルボン酸2無水物とジアミンを脱水、イミド化反応を行い、反応中に生成する水を脱水剤トルエンなどとの共沸によって反応系外に除去する。

## 【0062】

ケトン系溶剤として、 $\gamma$ -ブチルラクトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn-ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキセン-1-オンが用いられる。特に、 $\gamma$ -ブチルラクトン、チルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコールは汎用溶剤として安価であり最適である。

## 【0063】

エーテル溶剤として、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチルイソアミルエーテル、エチル-*t*-ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、アニソール、フェネトールが用いられる。特に、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトールは汎用溶剤として安価であり最適である。

## 【0064】

エステル溶剤として、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ベンジル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エ

チル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ベンジル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、サリチル酸メチルが用いられる。

## 【 0 0 6 5 】

もちろんこれらの溶剤は単一でも使用できるが、混合で用いてもよく、混合比率はおのこの樹脂組成によって最適な範囲があることはいうまでもない。塗布、乾燥工程では混合系のほうはポリイミド樹脂組成物が安定して使用できるため、好ましい。

## 【 0 0 6 6 】

本発明のポジ型感光性ポリイミドインキ組成物は支持基板の上にスクリーン印刷で全面塗布しその後ブリーバック工程、露光工程、現像工程、熱処理工程を経て、ポリイミドのパターンを形成することができる。印刷する基板として半導体ディスク、シリコンウエハー、ゲルマニウム、ガリウム砒素、ガラス、セラミック、銅箔、ステンレス板、プリント基板を使用することができる。

## 【 0 0 6 7 】

次いで、露光工程では、支持基板の上に被膜となっているポジ型感光性組成物にマスクを介して紫外線などの活性光線を照射する。露光することによって、露光部にインデンカルボン酸ができ、次の現像工程で露光部と未露光部との間にアルカリ水溶液に対して溶解度の差が取れる。

## 【 0 0 6 8 】

現像工程では露光部を現像液で除去することによりレリーフパターンを得ることができる。現像液として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンなどがあげられる。

## 【 0 0 6 9 】

ブリーバック工程後のポリイミド表面が疎水性となっているため、現像時現像液になじみにくいことがあるので、現像液中にN-メチルピロリドンなどの溶媒、もしくはアルコール類や界面活性剤を添加することがある。

## 【 0 0 7 0 】

最後の熱処理工程では、合成の段階ではもうすでにイミド化できているため、特に 3 5 0℃位の高温処理必要ない、レリーフパターン中に含まれている溶媒を除去するだけなので、2 5 0℃の熱処理では十分である。9 0℃、1 2 0℃、1 8 0℃、2 5 0℃数段階で乾燥したの方が好ましい。

## 【 0 0 7 1 】

以下にいくつかの実施例をあげて本発明を詳しく説明する。なお、種々のテトラカルボン酸 2 無水物、ジアミンの組合せ、溶媒または光酸発生剤によって、特性ある溶媒可溶のポジ型感光性ブロック共重合ポリイミド組成物が得られるから本発明はこれらの実施例のみに限定されない。

## 【 0 0 7 2 】

## (実施例 1)

攪拌棒、玉付き冷却機、窒素導入管を備えた 4 つ口フラスコにビスクロ [2, 2] オクター 2 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸 2 無水物 (アルドリッチ製、分子量 2 4 8 . 1 9、以下 B C D という) 1 4 . 8 8 g (6 0 ミリモル)、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル (三井化学製、分子量 2 0 0 . 0 0、以下 p - D A D E という) 6 . 0 0 g (3 0 ミリモル)、触媒として、 $\gamma$  - バレロラクトン 0 . 9 g (9 ミリモル) 及びピリジン 1 . 4 4 g (1 8 ミリモル)、溶媒として  $\gamma$  - ブチルラクトンを仕込んだ。脱水剤としてトルエンを 3 0 g 系に加えた。まず室温において窒素雰囲気下で 1 0 0 r p m で 1 0 分攪拌し、モノマーが溶けて均一な溶液となってから 1 8 0℃の油浴で昇温し、1 8 0 r p m で 1 時間攪拌した。反応中、共沸した水を除いた。1 8 0℃で 1 8 0 r p m で反応させた後、一段階反応を終了とし、分子量測定用にサンリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定した結果、重量平均分子量が 4 , 3 0 0 分子量分布 (Mw/Mn) が 1 . 8 であった。

## 【 0 0 7 3 】

フラスコの内温が 6 0℃位まで冷やしたら、2 段階反応の仕込みをスタートし、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル (和歌山精化製、分子量 2 0 0 . 0 0、以下 m - D A D E という) 6 . 0 0 g (3 0 ミリモル)、2, 2 - ビス [4 -

(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(セントラル硝子製、分子量:362.33、以下 $\text{HO}-\text{CF}_3-\text{AB}$ という)10.87g(30ミリモル)を添加して、ジアミンが均一に溶けてから3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物(宇部興産製、分子量:294.33以下BPDAという)8.82g(30ミリモル)を溶媒 $\gamma$ -ブチラクトンと一緒に添加し、最後に脱水剤トルエン30gをフラスコに入れた。

## 【0074】

室温でこの状態で100rpmで約1時間攪拌した後、180℃の油浴で昇温して180rpmで2時間45分攪拌して反応させた。その間1時間ごとに溜まった水を抜いた。

## 【0075】

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20wt%であった、このポリイミドの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィ法(東ソ製品)で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量( $M_n$ )9225、重量平均分子量( $M_w$ )21437、Z平均分子量( $M_z$ )37515、 $M_w/M_n=2.32$ 、 $M_z/M_n=4.07$ であった。

## 【0076】

上記の合成法で得られたブロッコ共重合ポリイミド溶液にエロジル(日本エロジル社製 R-200)をポリイミド樹脂に対して1.0%添加し、3本ロールにてよく混合した。続いて、光酸発生剤1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル(東洋合成工業製、以下PC5という)をポリイミド固形分に対して20wt%添加して、ポジ型感光性ポリイミドインクを得た。

## 【0077】

得られたポジ型感光性ポリイミド組成物インクを400メッシュのスクリーン印刷版を使用し、スキージ速度10mm/secでウエハー上に感光性膜を形成した。ホットプレート上で90℃、10分プリーベークして6.5 $\mu\text{m}$ の塗膜を得た。この塗膜にマスクを介して紫外線を800mj/cm<sup>2</sup>露光した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの5wt%を現像液とし、室温で7分間現像を行い、純水でリンスしてのち、得られたレリーフパターンを120℃



、180℃、250℃の3ステップで20分ずつ熱風乾燥機で乾燥した。レリーフパターンをSEM装置で観察したところ、良好な1μmのラインアンドスペースパターンを得た。このときの未露光部の残膜率が78%であった。

【0078】

(実施例2～10)

実施例1の方法に従って、表1に示したテトラカルボン酸2無水物とジアミンからなるポリイミドオリゴマーを作成し、続いて同表に示したテトラカルボン酸2無水物とジアミンを添加してポリイミド樹脂を作製した。このときの測定した分子量を表1に示す

【0079】

【表1】

ポリイミド樹脂の番号	ポリイミドオリゴマー					第2段会反応				分子量
	テトラカルボン酸2無水物		ジアミン		分子量	テトラカルボン酸2無水物		ジアミン		
2	BPDA	2	SO <sub>2</sub> -HOAB	1	2800	BPDA	1	p-DDS	2	45000
3	BCD	2	p-DADE	1	3200	BPDA	1	HO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> AB	2	56000
4	ODPA	1	p-DDS	2	2600	BPDA	1	SO <sub>2</sub> HOAB	2	38000
5	BCD	1	m-DADE	2	3300	BPDA	2	HO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> AB	1	42000
6	BPDA	2	BY16-853U	1	2800	ODPA	1	HOAB	2	65000
7	BCD	2	HOAB	1	3500	BPDA	1	p-DDS	2	48000
8	BTDA	1	KF-8010	2	3300	BPDA	2	SO <sub>2</sub> HOAB	1	58000

【0080】

上記の合成法で得られたブロック共重合ポリイミド溶液に表に従ってフィラーをポリイミド樹脂に対して1.0%添加し、3本ロールにてよく混合した。続いて、光酸発生剤として、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル（東洋合成工業製、以下4NT300）をポリイミド固形分に対して20wt%添加して、表2のポジ型感光性ポリイミド組成物を得た。

【0081】

得られたポジ型感光性ポリイミド組成物インクを相対湿度80%の室内で、4

00メッシュのスクリーン印刷版を使用し、スキージ速度10mm/secで銅薄上に感光性膜を形成した。ホットプレート上で90℃、10分ブリーベークして6.5 $\mu$ mの塗膜を得た。この塗膜にマスクを介して紫外線を800mj/cm<sup>2</sup>露光した。次いで、5wt%水酸化ナトリウム水溶液を現像液とし、室温で5分間現像を行い、純水でリンスしたのち、120℃、180℃、250℃の3ステップで20分ずつ熱風乾燥機で乾燥した。レリーフパターンをSEM装置で観察したところ、良好なライン アンド スペースパターンを得た。

【0082】

【表2】

	ポリイミド 樹脂の 番号	フィラーの種 類	添加 量 (%)	フィラーの種類	添加 量 (%)	フィラーの種類	添 加 量 (%)	印刷性	パターンの 解像性 ( $\mu$ m)
実施例2	2	エポキシ	5	球状シリカ	30			良好	2
実施例3	2	エポキシ	10	球状シリカ	5			良好	2
実施例4	3	エポキシ	5	二酸化チタン	15			良好	10
実施例5	3	エポキシ	7	硫酸バリウム	15			良好	10
実施例6	4	エポキシ	5	ポリイミド樹脂	30			良好	15
実施例7	5	エポキシ	10	フタロシアニングリーン	3			良好	30
実施例8	6	シリカ	10	フタロシアニンブルー	3			良好	30
実施例9	6	シリカ	10					良好	2
実施例10	7	エポキシ	5	シリカ	50	フタロシアニンブルー	5	良好	40

【0083】

【比較例1】

攪拌棒、玉付き冷却機、窒素導入管を備えた4つ口フラスコにビスクロ [2, 2] オクター2-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸2無水物（アルドリッチ製、分子量248.19、以下BCDという）14.88g（60ミリモル）、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（三井化学製、分子量200.00、以下p-DADEという）6.00g（30ミリモル）、触媒として、 $\gamma$

ーバレロラクトン 0.9 g (9 ミリモル) 及びピリジン 1.44 g (18 ミリモル)、溶媒として N-メチルピロリドンを用いた。脱水剤としてトルエンを 30 g 系に加えた。まず室温において窒素雰囲気下で 100 rpm で 10 分攪拌し、モノマーが溶けて均一な溶液となってから 180℃ の油浴で昇温し、180 rpm で 1 時間攪拌した。反応中、共沸した水を除いた。180℃ で 180 rpm で反応させた後、一段階反応を終了とし、分子量測定用にサンリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定した結果、重量平均分子量が 3800、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 1.88 であった。

## 【0084】

フラスコの内温が 60℃ 位まで冷やしたら、2 段階反応の仕込みをスタートし、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル (和歌山精化製、分子量 200.00、以下 m-DADE という) 6.00 g (30 ミリモル)、2,2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン (セントラル硝子製、分子量: 362.33、以下 HO-CF<sub>3</sub>-AB という) 10.87 g (30 ミリモル) を添加して、ジアミンが均一に溶けてから 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸 2 無水物 (宇部興産製、分子量: 294.33 以下 B-PDA という) 8.82 g (30 ミリモル) を溶媒 γ-ブチルラクトンと一緒に添加し、最後に脱水剤トルエン 30 g をフラスコに入れた。

## 【0085】

室温でこの状態で 100 rpm で約 1 時間攪拌した後、180℃ の油浴で昇温して 180 rpm で 2 時間 45 分攪拌して反応させた。その間 1 時間ごとに溜まった水を抜いた。

## 【0086】

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 wt % であった、このポリイミドの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィ法 (東ソ製品) で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) 22350、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 49000、 $M_w/M_n = 2.19$ 、であった。

## 【0087】

上記の合成法で得られたブロック共重合ポリイミド溶液に相対湿度80%の部屋で、エロジル（日本エロジル社製R-200）をポリイミド樹脂に対して1.0%添加し、3本ロールにて混合したところ白化して均一なインクが得られなかった。

## 【0088】

## 〔比較例2〕

攪拌棒、玉付き冷却機、窒素導入管を備えた4つ口フラスコにビスクロ〔2, 2〕オクター-2-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸2無水物（アルドリッチ製、分子量248.19、以下BCDという）14.88g（60ミリモル）、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（三井化学製、分子量200.00、以下p-DADEという）6.00g（30ミリモル）、触媒として、 $\gamma$ -バレロラクトン0.9g（9ミリモル）及びピリジン1.44g（18ミリモル）、溶媒としてN-メチルピロリドンを使用し、脱水剤としてトルエンを30g系に加えた。まず室温において窒素雰囲気下で100rpmで10分攪拌し、モノマーが溶けて均一な溶液となってから180℃の油浴で昇温し、180rpmで1時間攪拌した。反応中、共沸した水を除いた。180℃で180rpmで反応させた後、一段階反応を終了とし、分子量測定用にサンリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定した結果、重量平均分子量が3800、分子量分布（ $M_w/M_n$ ）1.55であった。

## 【0089】

フラスコの内温が60℃位まで冷やしたら、2段階反応の仕込みをスタートし、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（和歌山精化製、分子量200.00、以下m-DADEという）6.00g（30ミリモル）、2, 2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン（セントラル硝子製、分子量：362.33、以下HO-CF<sub>3</sub>-ABという）10.87g（30ミリモル）を添加して、ジアミンが均一に溶けてから3, 3', 4, 4'-ビスフェニルテトラカルボン酸2無水物（宇部興産製、分子量：294.33以下BPDAという）8.82g（30ミリモル）を溶媒 $\gamma$ -ブチルラクトンと一緒に添加し、最後に脱水剤トルエン30gをフラスコに入れた。

## 【0090】

室温でこの状態で100rpmで約1時間攪拌した後、180℃の油浴で昇温して180rpmで2時間45分攪拌して反応させた。その間1時間ごとに溜まった水を抜いた。

## 【0091】

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、19.5wt%であった、このポリイミドの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィ法（東ソ製品）で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量（ $M_n$ ）25300、重量平均分子量（ $M_w$ ）53200、 $M_w/M_n=2.10$ 、であった。

## 【0092】

上記の合成法で得られたブロック共重合ポリイミド溶液に相対湿度20%の部屋で、エロジル（日本エロジル社製 R-200）をポリイミド樹脂に対して1.0%添加し、3本ロールにてよく混合したところ、均一に混合できた。続いて、光酸発生剤1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル（東洋合成工業製、以下PC5という）をポリイミド固形分に対して20wt%添加して、ポジ型感光性ポリイミドインクを得た。

## 【0093】

得られたポジ型感光性ポリイミド組成物インクを相対湿度75%の部屋で、400メッシュのスクリーン印刷版を使用し、スキージ速度10mm/secで厚さ30μmのステンレス板上に感光性膜を形成したところ、印刷後、徐々に膜が白化した。このものをホットプレート上で90℃、10分プリーベークしたが白化した膜は透明な膜にはならなかった。

## 【0094】

また、スクリーン版上のポリイミドインクは粘度が徐々に増加し、インクはスクリーンメッシュに挟まったままとなり、これ以上印刷を続けられなかった。

## 【0095】

## 【発明の効果】

以上の如く、本発明によれば、従来の感光性ポリイミドの白化するとかライフ

が短いといった欠点を解消し、周囲から水の影響を受けにくいケトン及び／またはエーテルに可溶で、アルカリ水溶液で膨潤せず、高い解像性能を持ち、尚且つ安定してスクリーン印刷可能なポジ型感光性ポリイミドインキを提供できた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】本発明は、ケトン、エーテルまたはエステルに可溶なブロック共重合ポリイミドと感光性材料とフィラーからなる組成物が周辺環境から水の影響を受けにくい印刷方式による膜形成が可能なポジ型感光性ポリイミドインクを提供することを目的とする。

【解決手段】本発明者は、ポリイミドの主鎖にフェノール性ヒドロキシル基を導入し、それに光酸発生剤ナフトキノンジアジドとフィラーとの組み合わせによって印刷による塗布を可能とし、さらにアルカリ水溶液に可溶にし、尚且つ露光部と未露光部との間に十分溶解の差を取れるようにし、周囲から水分の影響を受けにくいケトン及び／またはエーテル溶媒中に逐次反応を利用して分子レベルでテトラカルボン酸２無水物とジアミンとの配列が制御できる可溶なブロック共重合ポリイミドインクとその製造方法を完成した。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [397025417]

1. 変更年月日	2000年11月30日
[変更理由]	住所変更
住 所	神奈川県横浜市金沢区鳥浜町12-5
氏 名	株式会社ピーアイ技術研究所